

2

2

2002 03 3

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

(11) N° de publication :  
 (à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

2 810 118

(21) N° d'enregistrement national : 00 07271

(51) Int Cl<sup>7</sup> : G 02 B 1/11, F 24 J 2/50

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 07.06.00.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : SAINT GOBAIN VITRAGE Société  
*anonyme — FR.*(43) Date de mise à la disposition du public de la  
 demande : 14.12.01 Bulletin 01/50.(72) Inventeur(s) : ANDERSON CHARLES et BLIESKE  
 ULF.(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
 recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
 présent fascicule

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux  
 apparentés :

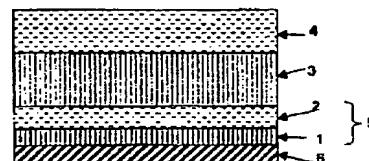
(74) Mandataire(s) : SAINT GOBAIN RECHERCHE.

## (54) SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET.

(57) L'invention a pour objet un substrat transparent (8),  
 notamment verrier, comportant sur au moins une de ses fa-  
 ces un revêtement antireflet, fait d'un empilement (A) de  
 couches minces, d'indices de réfraction alternativement  
 forts et faibles.

L'empilement comporte successivement:

- une première couche (1), à haut indice, d'indice à ré-  
 fraction  $n_1$  compris entre 1, 8 et 2, 3 et d'une épaisseur géo-  
 métrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,
- une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de ré-  
 fraction  $n_2$  compris entre 1, 30 et 1, 70 et d'épaisseur géo-  
 métrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,
- une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de ré-  
 fraction  $n_3$  compris entre 1, 8 et 2, 3 et d'épaisseur géo-  
 métrique  $e_3$  d'au moins 100 nm,
- une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de ré-  
 fraction  $n_4$  compris entre 1, 30 et 1, 70 et d'épaisseur géo-  
 métrique  $e_4$  d'au moins 80 nm.

Ce revêtement antireflets peut notamment être utilisé  
 dans la fabrication de modules solaires.

FR 2 810 118 - A1



## 5 SUBSTRAT TRANSPARENT COMPORTANT UN REVETEMENT ANTIREFLET

L'invention concerne un substrat transparent, notamment en verre, et  
10 muni sur au moins une de ses faces d'un revêtement antireflet.

Les revêtements antireflets sont usuellement constitués, pour les plus simples, d'une couche mince interférentielle dont l'indice de réfraction est entre celui du substrat et celui de l'air, ou, pour les plus complexes, d'un empilement de couches minces (en général une alternance de couches à base  
15 de matériau diélectrique à forts et faibles indices de réfraction).

Dans leurs applications les plus conventionnelles, on les utilise pour diminuer la réflexion lumineuse des substrats, pour en augmenter la transmission lumineuse. Il s'agit par exemple de vitrages destinés à protéger des tableaux, à faire des comptoirs ou des vitrines de magasins. Leur  
20 optimisation se fait donc en prenant en compte uniquement les longueurs d'onde dans le domaine du visible.

Cependant, il s'est avéré que l'on pouvoit avoir besoin d'augmenter la transmission de substrats transparents, et cela pas uniquement dans le domaine du visible, pour des applications particulières. Il s'agit notamment  
25 des cellules solaires (appelées aussi modules ou collecteurs solaires), par exemple des cellules au silicium. Ces cellules ont besoin d'absorber le maximum de l'énergie solaire qu'elles captent, dans le visible, mais aussi au-delà, tout particulièrement dans le proche infrarouge. Le substrat « extérieur » (tourné vers le ciel) des cellules est généralement en verre  
30 trempé.

Il est donc apparu avantageux, pour augmenter leur rendement, d'optimiser la transmission de l'énergie solaire à travers ce verre dans les longueurs d'onde qui importent pour les cellules solaires.

Une première solution a consisté à utiliser des verres extra-clairs, à très faible teneur en oxyde(s) de fer. Il s'agit par exemple des verres commercialisés dans la gamme « DIAMANT » par Saint-Gobain Vitrage.

Une autre solution a consisté à munir le verre, côté extérieur, d'un revêtement antireflet constitué d'une mono-couche d'oxyde de silicium poreux, la porosité du matériau permettant d'en abaisser l'indice de réfraction. Cependant, ce revêtement à une couche n'est pas très performant. Il présente en outre une durabilité, notamment vis-à-vis de l'humidité, insuffisante.

10 L'invention a alors pour but la mise au point d'un nouveau revêtement antireflets qui soit capable d'augmenter davantage la transmission (de diminuer davantage la réflexion) à travers le substrat transparent qui le porte, et ceci dans une large bande de longueurs d'onde, notamment à la fois dans le visible et dans l'infrarouge.

15 Subsidiairement, l'invention a pour but la mise au point d'un nouveau revêtement antireflets adapté pour des cellules solaires.

Subsidiairement, l'invention a pour but la mise au point de tels revêtements qui soient en outre aptes à subir des traitements thermiques, ceci notamment dans le cas où le substrat porteur est en verre qui, dans son 20 application finale, doit être recuit ou trempé.

Subsidiairement, l'invention a pour but la mise au point de tels revêtements qui soient suffisamment durables pour une utilisation en extérieur.

L'invention a tout d'abord pour objet un substrat transparent, 25 notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles. Il comporte successivement :  
→ une première couche 1 à haut indice, d'indice de réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,3 et d'épaisseur géométrique  $e_1$ , comprise entre 5 et 50 nm,  
30 → une seconde couche 2 à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,30 et 1,70, d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,

- une troisième couche 3 à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,80 et 2,30, d'épaisseur géométrique  $e_3$  d'au moins 100 nm ou d'au moins 120 nm,
- une quatrième couche 4 à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,30 et 1,70, d'épaisseur géométrique  $e_4$  d'au moins 80 nm ou d'au moins 90 nm.

5 Au sens de l'invention, on comprend par "couche" soit une couche unique, soit une superposition de couches où chacune d'elles respecte l'indice de réfraction indiqué et où la somme de leurs épaisseurs géométriques reste 10 également la valeur indiquée pour la couche en question.

15 Au sens de l'invention, les couches sont en matériau diélectrique, notamment du type oxyde ou nitrure comme cela sera détaillé ultérieurement. On n'exclut cependant pas qu'au moins l'une d'entre elles soit modifiée de façon à être au moins un peu conductrice, par exemple en dopant un oxyde métallique, ceci par exemple pour conférer éventuellement à l'empilement antireflet également une fonction anti-statique.

20 L'invention s'intéresse préférentiellement aux substrats verriers, mais peut s'appliquer aussi aux substrats transparents à base de polymère, par exemple en polycarbonate.

25 L'invention porte donc sur un empilement antireflet de type à quatre couches. C'est un bon compromis, car le nombre de couches est suffisamment important pour que leur interaction interférentielle permette d'atteindre un effet antireflet important. Cependant, ce nombre reste suffisamment raisonnable pour qu'on puisse fabriquer le produit à grande échelle, sur ligne industrielle, sur des substrats de grande taille, par exemple en utilisant une technique de dépôt sous vide du type pulvérisation cathodique (assistée par champ magnétique).

30 Les critères d'épaisseur et d'indice de réfraction retenus dans l'invention permettent d'obtenir un effet antireflet à large bande, avec une augmentation sensible de la transmission du substrat-porteur, non seulement dans le domaine du visible, mais au-delà aussi, notamment dans l'infrarouge et plus particulièrement dans le proche infrarouge. Il s'agit d'un antireflet

performant sur une gamme de longueurs d'onde s'étendant au moins entre 400 et 1100 nm.

Les trois caractéristiques peut-être les plus marquantes de l'invention sont les suivantes :

- 5    ➔ d'une part, par rapport à un empilement antireflet à quatre couches standard (destiné à anti-refléter un verre dans le visible), l'épaisseur de la dernière couche, à bas indice, a été augmentée: son épaisseur préférée est supérieure à la valeur de  $\lambda/4$  utilisée habituellement, (en considérant  $\lambda$  comme le centre du spectre visible)
- 10   ➔ d'autre part, l'épaisseur de l'avant-dernière couche (la troisième), à haut indice est relativement élevée ,  
➔ et enfin, il a été découvert que contrairement au choix fait habituellement pour les couches à haut indice, il n'était pas indispensable de choisir des matériaux à indice très élevé comme le TiO<sub>2</sub> ou le Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Il s'est avéré qu'il
- 15   était plus judicieux au contraire d'utiliser pour ces couches des matériaux d'indice de réfraction plus modéré, notamment d'au plus 2,3. Cela va ainsi à l'encontre de l'enseignement connu sur les empilements antireflet en général.

Les inventeurs ont ainsi découvert qu'ils pouvaient se permettre d'utiliser les matériaux dont l'indice est autour de 2, comme l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub> ou le nitrate de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par rapport au TiO<sub>2</sub> notamment, ces matériaux présentent l'avantage d'avoir des vitesses de dépôt bien plus élevées quand on utilise la technique de dépôt dite de pulvérisation cathodique. Dans cette gamme modérée d'indices, on a également un choix plus important de matériaux pouvant être déposés par pulvérisation cathodique, ce qui offre plus de souplesse dans la fabrication industrielle, et plus de possibilités pour ajuster les propriétés de l'empilement.

Les inventeurs ont ainsi sélectionné des épaisseurs pour les couches de l'empilement différentes des épaisseurs choisies habituellement pour les revêtements anti-reflets classiques, destinés à ne diminuer la réflexion que dans le visible. Dans la présente invention, cette sélection a été faite de façon à anti-refléter le substrat non seulement dans le visible mais aussi dans une partie de l'infra-rouge.

Sont données ci-après les gammes préférées des épaisseurs géométriques et des indices des quatre couches de l'empilement selon l'invention :

→ pour la première et/ou la troisième couche, celles à haut indice :

5      →  $n_1$  et/ou  $n_3$  sont avantageusement compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10, ou entre 2,0 et 2,1,

    →  $e_1$  est avantageusement compris entre 10 et 30 nm, notamment entre 15 et 25 nm,

10     →  $e_3$  est avantageusement compris entre 100 ou à 180 nm, notamment entre 130 et 170 nm ou entre 140 et 160 nm,

→ pour la deuxième et/ou la quatrième couche, celles à bas indice :

    →  $n_2$  et/ou  $n_4$  sont avantageusement compris entre 1,35 et 1,55, ou encore entre 1,40 et 1,50,

15     →  $e_2$  est avantageusement compris entre 15 et 45 nm, notamment entre 20 et 40 nm, et il est de préférence inférieur ou égal à 35 nm,

    →  $e_4$  est avantageusement supérieur ou égal à 90 nm, et est notamment inférieur ou égal à 120 ou 110 nm.  $e_4$  est de préférence choisi entre 95 et 115 nm.

Selon une variante préférée de l'invention, on peut remplacer la 20 première couche 1 à haut indice et la seconde couche 2 à bas indice par une couche unique 5 à indice de réfraction dit "intermédiaire"  $e_5$ , notamment compris entre 1,60 et 1,90, de préférence compris entre 1,70 et 1,80.

Cette couche a de préférence une épaisseur géométrique  $e_5$  comprise entre 40 et 120 nm (de préférence 60 à 100 nm ou 65 à 85 nm).

25     Dans les empilements antireflets conventionnels à trois couches, optimisés pour le domaine visible en vision perpendiculaire, cette épaisseur est plutôt généralement choisie au-dessus de 120 nm.

Cette couche à indice intermédiaire a un effet optique similaire à celui d'une séquence couche à haut indice / couche à bas indice quand il s'agit de la 30 première séquence, des deux couches les plus proches du substrat porteur de l'empilement. Elle présente l'avantage de diminuer le nombre global de couches de l'empilement. Elle est de préférence à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium, et d'autre part au moins un oxyde métallique

choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane. Elle peut aussi être à base d'oxynitrule ou oxycarbure de silicium et/ou à base d'oxynitrule d'aluminium.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la première et/ou la 5 troisième couche, celles à haut indice, sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc ZnO, l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, l'oxyde de zirconium ZrO<sub>2</sub>. Il peut notamment s'agir d'un oxyde mixte de Zn et de Sn, du type stannate de zinc. Ils peuvent aussi être à base de nitrule(s) choisi(s) parmi le nitrule de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et/ou le nitrule d'aluminium AlN.

10 Utiliser une couche en nitrule pour l'une ou l'autre des couches à haut indice, notamment la troisième au moins, permet d'ajouter une fonctionnalité à l'empilement, à savoir une capacité à mieux supporter les traitements thermiques sans altération notable de ses propriétés optiques. Or, c'est une fonctionnalité qui est importante pour les verres qui doivent faire partie des 15 cellules solaires, car ces verres doivent généralement subir un traitement thermique à haute température, du type trempe, où les verres doivent être chauffés entre 500 et 700°C. Il devient alors avantageux de pouvoir déposer les couches minces avant le traitement thermique sans que cela pose de problème, car il est plus simple sur le plan industriel de faire les dépôts avant 20 tout traitement thermique. On peut ainsi avoir une seule configuration d'empilement antireflet, que le verre porteur soit ou non destiné à subir un traitement thermique.

Même s'il n'est pas destiné à être chauffé, il reste intéressant d'utiliser au moins une couche en nitrule, car elle améliore la durabilité mécanique et 25 chimique de l'empilement dans son ensemble. Cela est d'autant plus important dans des applications à des cellules solaires, constamment exposées aux aléas climatiques.

Selon un mode de réalisation particulier, la première et/ou la troisième 30 couche, celles à haut indice, peuvent en fait être constituées de plusieurs couches à haut indice superposées. Il peut tout particulièrement s'agir d'un bicouche du type SnO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>. L'avantage en est le suivant : le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tend à se déposer un peu moins facilement, un peu plus lentement qu'un oxyde métallique classique comme SnO<sub>2</sub>, ZnO ou ZrO<sub>2</sub> par pulvérisation

cathodique réactive. Pour la troisième couche notamment, qui est la plus épaisse et la plus importante pour protéger l'empilement des détériorations éventuelles résultant d'un traitement thermique, il peut être intéressant de dédoubler la couche de façon à mettre juste l'épaisseur suffisante de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

5 pour obtenir l'effet de protection vis-à-vis des traitements thermiques voulus, et à "compléter" optiquement la couche par du  $\text{SnO}_2$ , du  $\text{ZnO}$  ou par un oxyde mixte de zinc et d'étain du type stannate de zinc.

Les matériaux les plus appropriés pour constituer la seconde et/ou la quatrième couche, celles à bas indice, sont à base d'oxyde de silicium,

10 d'oxynitrule et/ou d'oxycarbure de silicium ou encore à base d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium. Un tel oxyde mixte tend à avoir une meilleure durabilité, notamment chimique, que du  $\text{SiO}_2$  pur (Un exemple en est donné dans le brevet EP- 791 562). On peut ajuster la proportion respective des deux oxydes pour obtenir l'amélioration de durabilité escomptée sans trop

15 augmenter l'indice de réfraction de la couche.

Le verre choisi pour le substrat revêtu de l'empilement selon l'invention ou pour les autres substrats qui lui sont associés pour former un vitrage, peut être particulier, par exemple extra-clair du type "Diamant" ( pauvre en oxydes de fer notamment), ou être un verre clair silico-sodo-calcique standard du type "Planilux" (deux types de verres commercialisés par Saint-Gobain Vitrage).

Des exemples particulièrement intéressants des revêtements selon l'invention comprennent les séquences de couches suivantes :

⇒ pour un empilement à quatre couches :

25  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  ou  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiAlO}$   
( $\text{SiAlO}$  correspond ici à un oxyde mixte d'aluminium et de silicium, sans préjuger de leurs quantités respectives dans le matériau)

⇒ pour un empilement à trois couches :

30  $\text{SiON}/\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  ou  $\text{SiAlO}$   
(même convention pour  $\text{SiAlO}$ , la formule  $\text{SiON}$  désignant ici un oxynitrule sans préjuger des quantités respectives d'oxygène et d'azote dans le matériau non plus).

Les substrats de type verre, notamment extra-clair, ayant ce type d'empilement peuvent ainsi atteindre des valeurs de transmission intégrées entre 400 et 1100 nm d'au moins 90 %, notamment pour des épaisseurs comprises entre 2 mm et 8 mm.

5 L'invention a aussi pour objet les substrats revêtus selon l'invention en tant que substrats extérieurs pour des cellules solaires du type Si ou CIS.

On commercialise généralement ce type de produit sous forme de cellules solaires montées en série et disposées entre deux substrats rigides transparents du type verre. Les cellules sont maintenues entre les substrats 10 par un matériau polymère (ou plusieurs). Selon un mode de réalisation préféré de l'invention qui est décrit dans le brevet EP 0739 042, les cellules solaires peuvent être placées entre les deux substrats, puis l'espace creux entre les substrats est rempli avec un polymère coulé apte à durcir, tout particulièrement à base de polyuréthane issu de la réaction d'un prépolymère 15 d'isocyanate aliphatique et d'un polyétherpolyol. Le durcissement du polymère peut se faire à chaud (30 à 50°C) et éventuellement en légère surpression, par exemple dans un autoclave. D'autres polymères peuvent être utilisés, comme de l'éthylène vinylacétate EVA, et d'autres montages sont possibles (par exemple, un feuillettage entre les deux verres des cellules à 20 l'aide d'une ou de plusieurs feuilles de polymère thermoplastique).

C'est l'ensemble des substrats, du polymère et des cellules solaires que l'on désigne et que l'on vend sous le nom de « module solaire. »

L'invention a donc aussi pour objet lesdits modules. Avec le substrat modifié selon l'invention, les modules solaires peuvent augmenter leur rendement d'au moins 1, 1.5 ou 2% (exprimé en densité de courant intégré) 25 par rapport à des modules utilisant le même substrat mais dépourvus du revêtement. Quand on sait que les modules solaires ne sont pas vendus au mètre carré, mais à la puissance électrique délivrée (approximativement, on peut estimer qu'un mètre carré de cellule solaire peut fournir environ 130 30 Watt), chaque pourcent de rendement supplémentaire accroît la performance électrique, et donc le prix, d'un module solaire de dimensions données.

L'invention a également pour objet le procédé de fabrication des substrats verriers à revêtement antireflet (A) selon l'invention. Un procédé

consiste à déposer l'ensemble des couches, successivement, par une technique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique ou par décharge couronne. Ainsi, on peut déposer les couches d'oxyde par pulvérisation réactive du métal en question en présence d'oxygène et les couches en nitrule en présence d'azote. Pour faire du SiO<sub>2</sub> ou du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, on peut partir d'une cible en silicium que l'on dope légèrement avec un métal comme l'aluminium pour la rendre suffisamment conductrice.

Il est également possible, comme le préconise le brevet WO97/43224, qu'une partie des couches de l'empilement soit déposée par une technique de dépôt à chaud du type CVD, le reste de l'empilement étant déposé à froid par pulvérisation cathodique.

Les détails et caractéristiques avantageuses de l'invention vont maintenant ressortir des exemples suivants non limitatifs, à l'aide des figures :

**figure 1** : un substrat muni d'un empilement antireflet A à trois ou quatre couches selon l'invention,

**figures 2, 3, 4** : des graphes représentant le spectre en transmission des substrats revêtus selon l'invention et le rendement des cellules solaire les utilisant, par rapport à une cellule de référence.

**figure 5** : un module solaire intégrant le substrat selon la figure 1.  
La figure 1, très schématique, représente en coupe un verre 6 surmonté d'un empilement antireflet (A) à quatre couches 1, 2, 3, 4 ou à trois couches 5, 3, 4.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple utilise un substrat 6 en verre extra-clair de 4 mm d'épaisseur, de la gamme DIAMANT précité. Il utilise l'empilement antireflet à trois couches.

L'empilement est le suivant :

	Indice de réfraction	Epaisseur (nm)
SiON (5)	1.75	76
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (3)	2.05	145
SiO <sub>2</sub> (4)	1.47	105

(Les épaisseurs indiquées ci-dessus sont les épaisseurs géométriques des couches).

Le verre muni des trois couches est ensuite trempé.

#### EXEMPLE 2

L'exemple 2 concerne un empilement antireflet à quatre couches, et est le résultat de modélisation

- 5 Dans cet exemple, l'empilement antireflet utilisé est le suivant :

	Indice de réfraction	Exemple 2 (nm)
SnO <sub>2</sub> (1)	1,95 - 2,05	19
SiO <sub>2</sub> (2)	1,47	29
SnO <sub>2</sub> (3)	1,95 - 2,05	150
SiO <sub>2</sub> (4)	1,47	100

(Le SnO<sub>2</sub> peut être remplacé, pour la couche (1) et/ou pour la couche (3), par du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).

- Les verres revêtus des exemples 1 et 2 sont montés en tant que verres extérieurs de modules solaires. La figure 5 représente d'faqon très 10 schématique un module solaire 10 selon l'invention. Le module 10 est constitué de la facon suivante : le verre 6 muni du revêtement antireflet (A) est associé à un verre 8 dit verre « intérieur ». Ce verre 8 est en verre trempé, de 4 mm d'épaisseur, et de type clair extra-clair (« Planidur DIAMANT »). Les cellules solaires 9 sont placées entre les deux verres, puis on 15 vient couler dans l'entre-verre un polymère durcissable à base de polyuréthane 7 conformément à l'enseignement du brevet EP 0 739 042 précédent.

- Chaque cellule solaire 9 est constituée, de facon connue, à partir de « wafers » de silicium formant une jonction p/n et des contacts électriques 20 avant et arrière imprimés. Les cellules solaires de silicium peuvent être remplacées par des cellules solaires utilisant d'autres semi-conducteurs (comme CIS, CdTe, a-Si, GaAs, GaInP).

- A titre de comparaison, on a monté un module solaire identique au précédent, mais avec un verre extérieur 6 en verre extra-clair ne comportant 25 pas le revêtement antireflet selon l'invention.

La figure 2 représente les résultats de la cellule utilisant l'exemple 1 :

→ en abscisse sont représentées les longueurs d'onde ( $\lambda$ ) en nanomètres,

- en ordonnées (à droite) est représentée la densité (d) de courant intégrée générée par la cellule, en  $\text{mAcm}^{-2}$ ,
  - en ordonnées (à gauche) est représentée la transmission (T) en pourcentages.
- 5       ★ La courbe avec les triangles représente la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique en fonction de la longueur d'onde (EQE) (que l'on désigne aussi sous le terme anglais « external quantum efficiency »).
- ★ La courbe avec des ronds représente la transmission T à travers le verre extérieur 6 du module solaire.
- 10     ★ La courbe avec des carrés représente le courant de court-circuit intégré « Air Mass 1.5 », en prenant en compte le spectre solaire standard selon la norme ASTM E892-87
- La figure 3, avec les mêmes conventions, représente les résultats modélisés avec le module solaire utilisant l'exemple 2.
- 15     La figure 4, avec les mêmes conventions, représente les résultats obtenus avec la cellule utilisant le verre extra-clair sans revêtement antireflet, à titre de comparaison.
- Si on compare les courbes de transmission des figures figures 2 et 4, on voit qu'avec le verre extra-clair sans couches (figure 4), la courbe est plate dans la gamme des 400 à 1100 nm, aux environs de 92%, contrairement à la courbe de transmission de l'exemple 1 (figure 2).
- Ces différences se traduisent par des différences dans les performances des cellules solaires. On passe d'une densité de courant intégré de 31,34  $\text{mAcm}^{-2}$  pour l'exemple comparatif (figure 4) à 32,04  $\text{mAcm}^{-2}$  pour l'exemple 25 1 jusqu'à 32,65  $\text{mAcm}^{-2}$  pour l'exemple 2.
- Comme il s'agit de cellules solaires utilisant du silicium cristallin, les rendements de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique sont par contre similaires en fonction de la longueur d'onde pour les trois cellules.
- Ces exemples confirment que les revêtements antireflet selon 30 l'invention permettent d'augmenter les performances des cellules solaires sans en compliquer excessivement la fabrication.
- Les résultats de l'exemple 1 montrent que le revêtement anti-reflet (A) selon l'invention est apte à subir des traitements thermiques du type trempe.

Les revêtements à quatre couches seraient un peu plus performants que les revêtements à trois couches, mais un peu plus longs à fabriquer.

La présente invention découle de l'invention décrite dans le brevet FR 99/14423 déposé le 17 novembre 1999, qui concerne des revêtements anti-reflets adaptés pour une optimisation de l'effet anti-reflet à incidence non perpendiculaire dans le visible (notamment visant des applications pour les parebrise de véhicules). Les caractéristiques (nature des couches, indice, épaisseur) sont proches. Les revêtements selon la présente invention ont cependant des épaisseurs sélectionnées pour une application particulière aux modules solaires, avec notamment une troisième couche plus épaisse (généralement d'au moins 120 nm et non d'au plus 120 nm).

13  
REVENDICATIONS

1. Substrat transparent (6), notamment verrier, comportant sur au moins une de ses faces un revêtement antireflet, notamment au moins dans le visible et dans le proche infrarouge, fait d'un empilement (A) de couches minces en matériau diélectrique d'indices de réfraction alternativement forts et faibles, *caractérisé en ce que l'empilement comporte successivement :*
  - 5    *» une première couche (1), à haut indice, d'indice à réfraction  $n_1$  compris entre 1,8 et 2,3 et d'une épaisseur géométrique  $e_1$  comprise entre 5 et 50 nm,*
  - 10    *» une seconde couche (2), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_2$  compris entre 1,30 et 1,70 et d'épaisseur géométrique  $e_2$  comprise entre 5 et 50 nm,*
  - 15    *» une troisième couche (3), à haut indice, d'indice de réfraction  $n_3$  compris entre 1,8 et 2,3 et d'épaisseur géométrique  $e_3$  d'au moins 100 ou d'au moins 120 nm,*
  - 20    *» une quatrième couche (4), à bas indice, d'indice de réfraction  $n_4$  compris entre 1,30 et 1,70 et d'épaisseur géométrique  $e_4$  d'au moins 80 ou d'au moins 90 nm.*
2. Substrat (6) selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* la première couche (1) à haut indice et la seconde couche (2) à bas indice sont remplacées par une couche unique (5) d'indice intermédiaire  $e_5$  compris entre 1,60 et 1,90, notamment entre 1,70 et 1,80.
3. Substrat (6) selon la revendication 2, *caractérisé en ce que* la couche unique (5) d'indice intermédiaire a une épaisseur géométrique  $e_5$  comprise entre 40 et 120 nm, notamment entre 60 et 100 nm ou entre 65 et 85 nm.
4. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que*  $n_1$  et/ou  $n_3$  sont compris entre 1,85 et 2,15, notamment entre 1,90 et 2,10 ou entre 2,0 et 2,1.
5. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que*  $n_2$  et/ou  $n_4$  sont compris entre 1,35 et 1,55 ou entre 1,40 et 1,50.
6. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que*  $e_1$  est compris entre 10 et 30 nm, notamment entre 15 et 25 nm.
- 30    7. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que*  $e_2$  est compris entre 15 et 45 nm, notamment entre 20 et 40 nm, de préférence inférieur ou égal à 35 nm.

8. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que e<sub>3</sub> est compris entre 100 et 180 nm, et est notamment compris entre 140 et 160 nm.*
9. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que e<sub>4</sub> est supérieur ou égal à 90 nm, et est notamment compris entre 95 et 120 nm.*
10. Substrat (6) selon la revendication 2 ou la revendication 3, *caractérisé en ce que la couche (5) d'indice intermédiaire est à base d'un mélange entre d'une part de l'oxyde de silicium et d'autre part au moins un oxyde métallique choisi parmi l'oxyde d'étain, l'oxyde de zinc, l'oxyde de titane, ou est à base d'un oxynitrule ou oxycarbure de silicium et/ou d'oxynitrule d'aluminium.*
11. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche à haut indice (3) sont à base d'oxyde(s) métallique(s) choisi(s) parmi l'oxyde de zinc, l'oxyde d'étain, l'oxyde de zirconium ou l'oxyde mixte de zinc et d'étain, ou à base de nitrule(s) choisi(s) parmi le nitrule de silicium et/ou le nitrule d'aluminium.*
12. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la première couche à haut indice (1) et/ou la troisième couche (3) à haut indice sont constituées d'une superposition de plusieurs couches à haut indice, notamment d'une superposition de deux couches comme SnO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>.*
13. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que la seconde couche à bas indice (2) et/ou la quatrième couche à bas indice (4) sont à base d'oxyde de silicium, d'oxynitrule et/ou oxycarbure de silicium ou d'un oxyde mixte de silicium et d'aluminium.*
14. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que ledit substrat est en verre, clair ou extra-clair, et de préférence trempé.*
- 30 15. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que l'empilement (A) antireflet utilise au moins pour sa troisième couche à haut indice du nitrule de silicium ou d'aluminium de façon à ce qu'il soit apte à subir un traitement thermique du type trempe, recuit.*

16. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'empilement (A) comprend la séquence de couches suivantes :

SnO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> / SnO<sub>2</sub> ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiO<sub>2</sub> ou SiAlO

17. Substrat (6) selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'empilement (A) comprend la séquence de couches suivantes :

SiON / Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou SnO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> ou SiAlO

18. Substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il a une transmission intégrée sur une gamme de longueurs d'onde comprise entre 400 et 1100 nm d'au moins 90%.

10 19. Utilisation du substrat (6) selon l'une des revendications précédentes, en tant que substrat extérieur transparent de modules solaires (10) comprenant une pluralité de cellules solaires (9) du type Si ou CIS.

20. Module solaire (10) comprenant une pluralité de cellules solaires (9) du type Si, CIS, CdTe, a-Si, GaAs ou GaInP, caractérisé en ce qu'il a en tant que substrat extérieur le substrat (6) selon l'une des revendications 1 à 18.

15 21. Module solaire (10) selon l'une des revendications 20 ou 21 caractérisé en ce qu'il comporte deux substrats en verre (6, 8), les cellules solaires (9) étant disposées dans l'entre-verre dans lequel on a coulé un polymère durcissable (7).

20 22. Procédé d'obtention du substrat (6) selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé en ce qu'on dépose l'empilement (A) antireflet par pulvérisation cathodique.

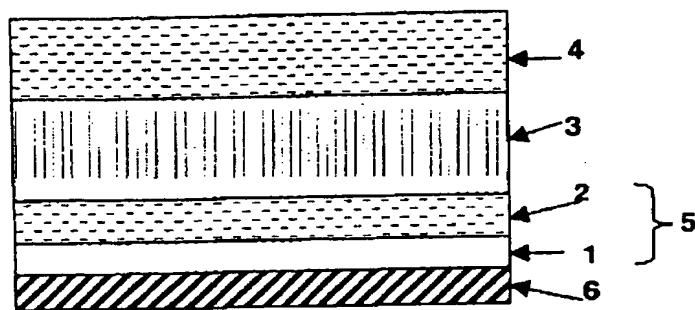


Fig - 1

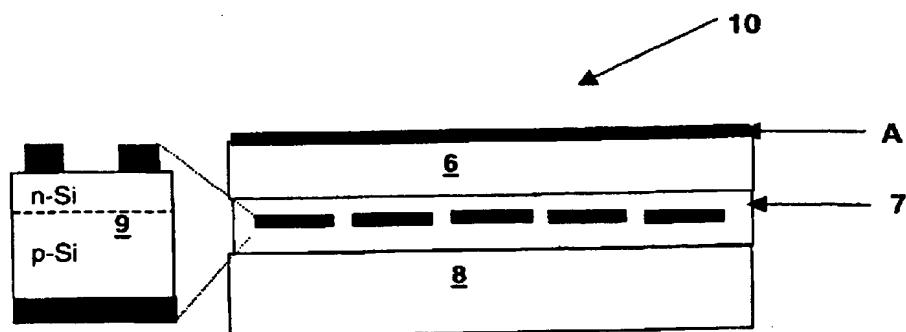
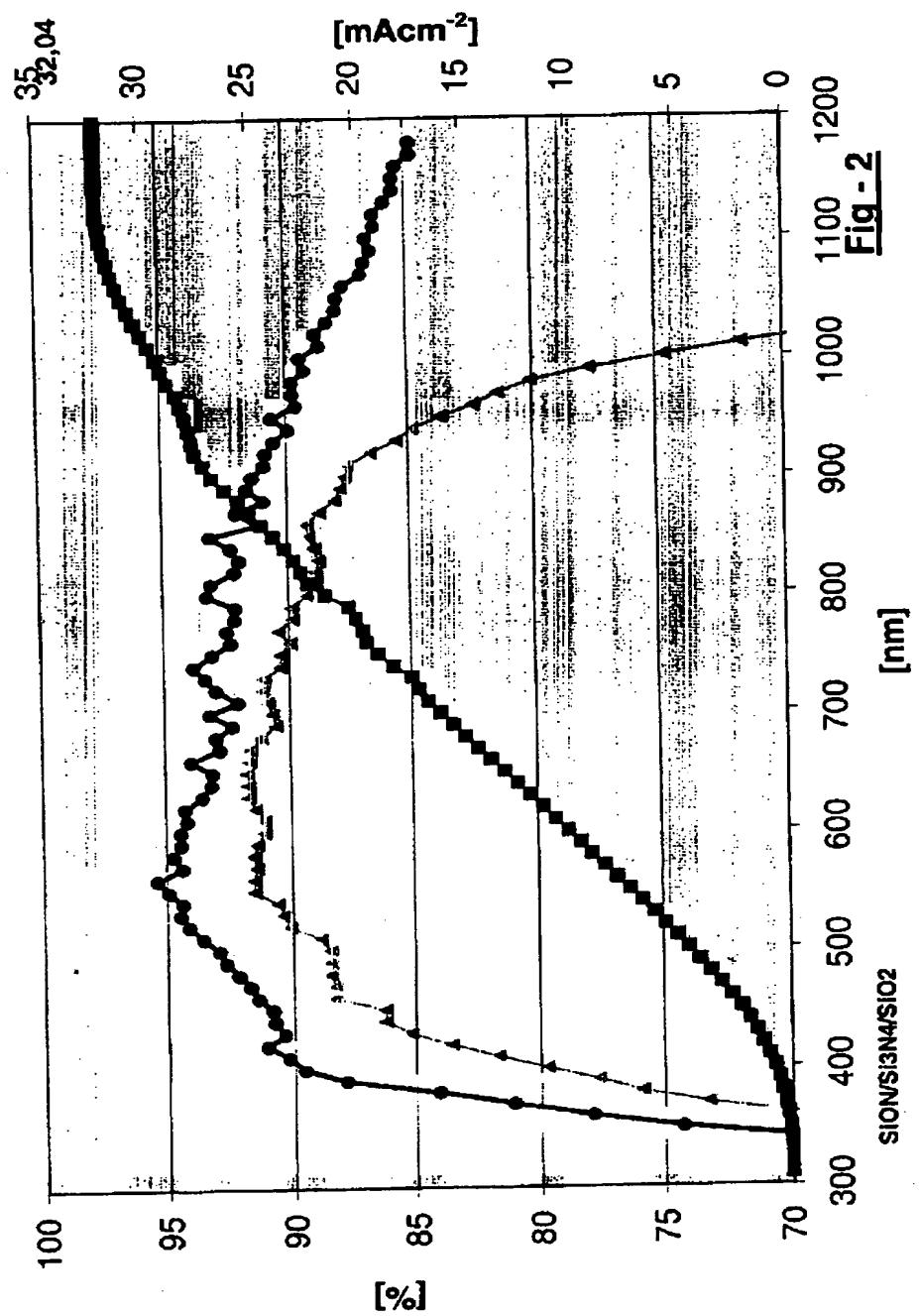
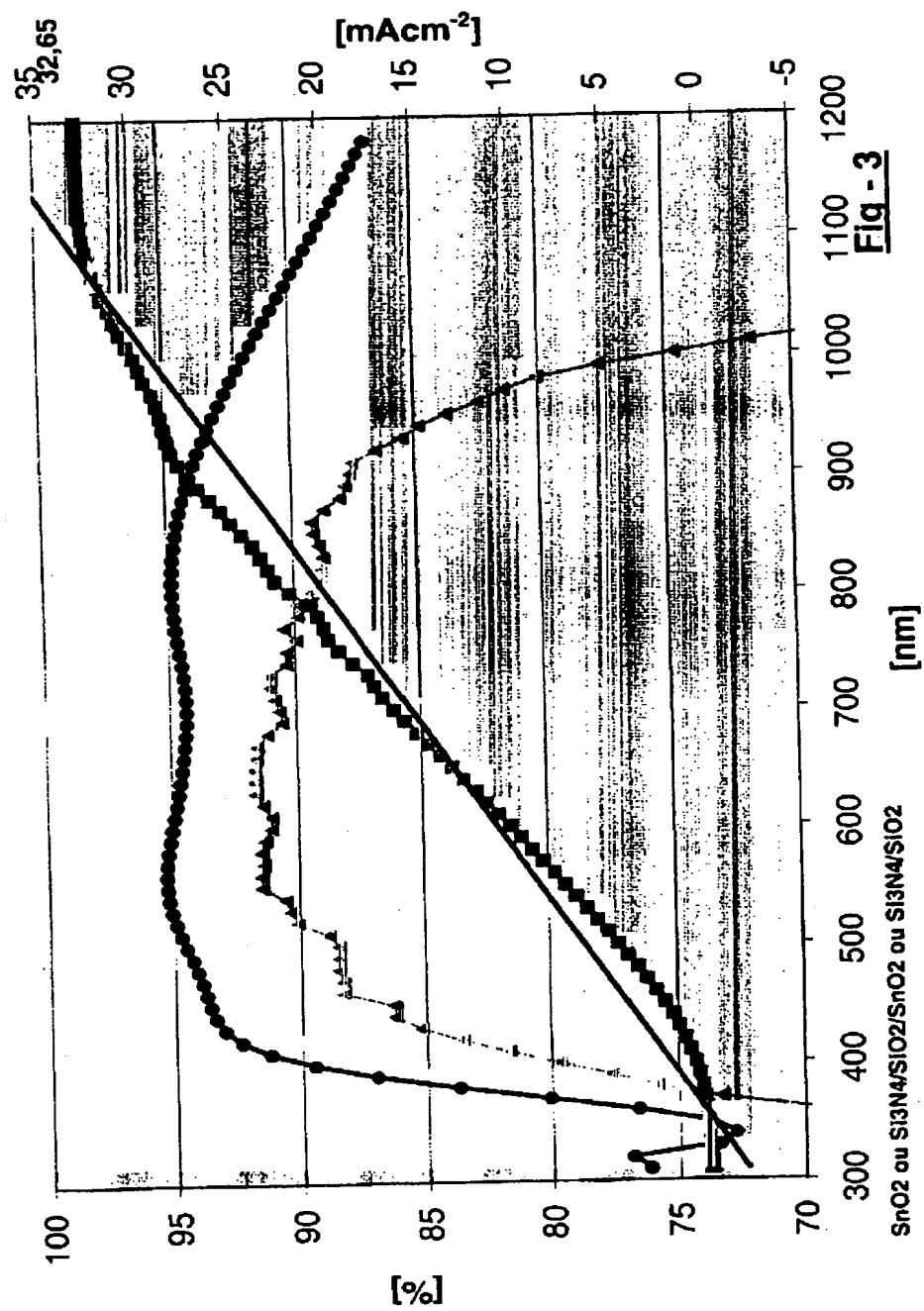


Fig - 5





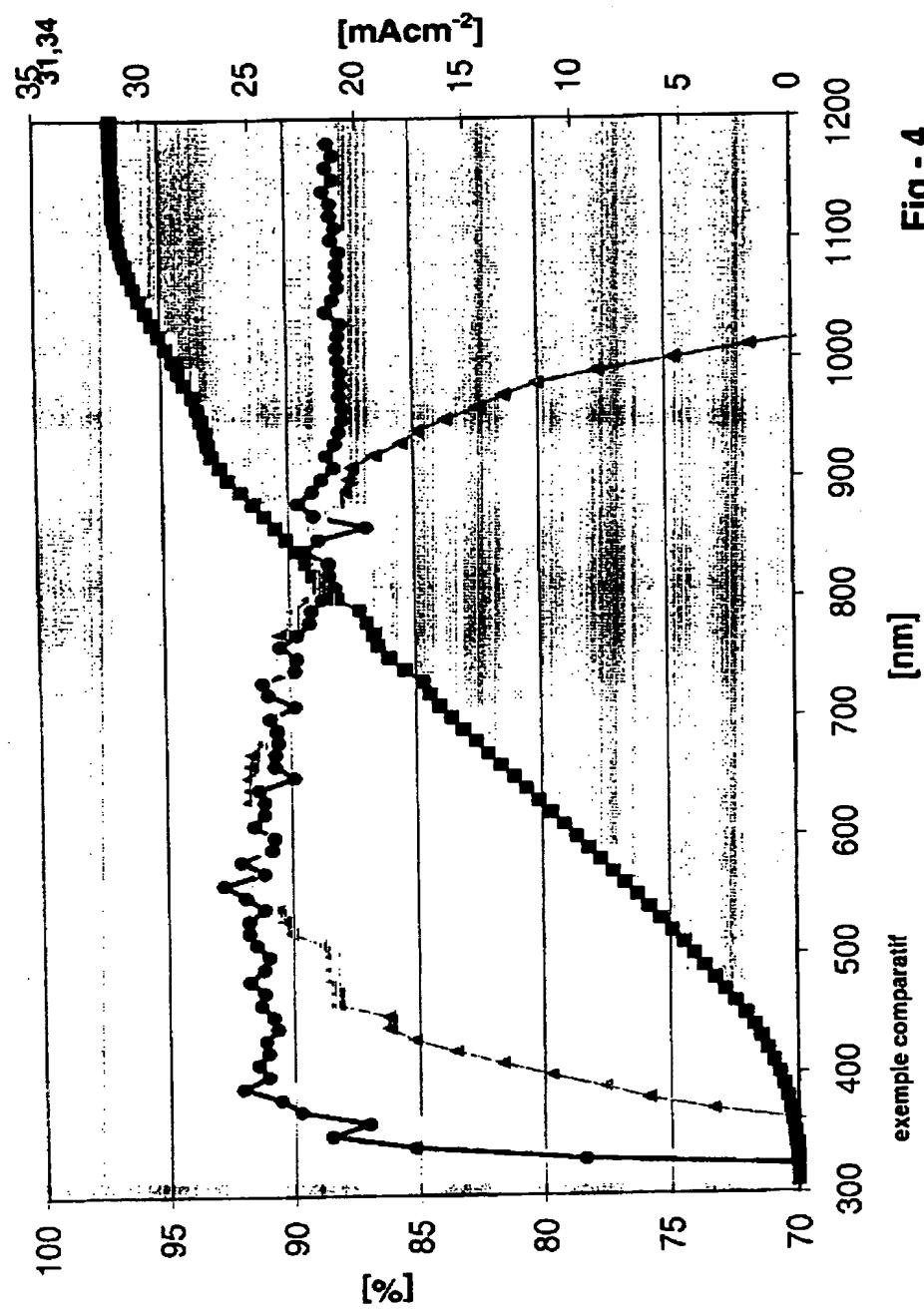


Fig - 4

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

2810118

 N° d'enregistrement  
 national

 FA 599574  
 FR 0007271

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 933 654 A (BOC GROUP INC) 4 août 1999 (1999-08-04) * page 6, ligne 44 - page 7, ligne 40 *	1-23	G02B1/11 F24J2/50
X	US 5 532 871 A (HASHIMOTO SHIGERU ET AL) 2 juillet 1996 (1996-07-02) * revendications 1-6 *	1-23	
X	US 5 728 456 A (R.W. ADAIR ET AL.) 17 mars 1998 (1998-03-17) * colonne 15, ligne 11 - ligne 33 *	1-23	
X	DE 196 36 970 A (LEYBOLD SYSTEMS GMBH) 19 mars 1998 (1998-03-19) * page 2, ligne 47 - ligne 61 *	1-23	
X	WO 97 48992 A (YAZAKI CORP ; CHEN DIN GUO (US); YAN YONGAN (US); RAYCHAUDHURI SATY) 24 décembre 1997 (1997-12-24) * revendication 3 *	1-23	
X	US 5 661 596 A (BIRO RYUJI ET AL) 26 août 1997 (1997-08-26) * figure 2; tableaux 1,2 *	1-23	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (INCL.7)  G02B
1		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
		8 juin 2001	Sarneel, A
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amère-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.  
As rescanning these documents will not correct the image  
problems checked, please do not report these problems to  
the IFW Image Problem Mailbox.**